## LIQUID CRYSTAL ORIENTED FILM

Publication number: JP7209653 (A)

1995-08-11

P3050480 (B2)

Also published as:

Publication date: Inventor(s):

YUSA MASAMI; KATO TOSHIHIKO; ODAKAWA YASUHISA;

MIYADERA YASUO; KANETANI YUICHI

Applicant(s):

HITACHI CHEMICAL CO LTD

**Classification:** 

- international:

C09K19/56; G02F1/1337; C09K19/56; G02F1/13; (IPC1-

7): G02F1/1337; C09K19/56

- European:

G02F1/1337T4

**Application number:** JP19940004268 19940119 **Priority number(s):** JP19940004268 19940119

## Abstract of JP 7209653 (A)

PURPOSE: To obtain a liq. crystal oriented film for orienting a liq. crystal molecule to be used in a liq. crystal display element, having a part with the pretilt angle of the liq. crystal molecule changed by irradiating the surface of the film with light by incorporating a polymer having a specified repeating unit into the film. CONSTITUTION: This liq. crystal oriented film has a part with the orientational property changed by irradiating the specified region of the surface of a polyimide contg. a structural unit shown by formula I with light from a low-pressure mercury lamp. In the formula I, A is the tetravalent residue of a tetracarboxylic dianhydride, and R is a bivalent org. group. This oriented film is formed by using a liq. crystal oriented film material contg. a polyamic acid as the precursor of the polyimide. The polyamic acid is shown by formula II.; The A and R in the formula II are the same as those shown in the formula I. This oriented film is also formed by a liq. crystal oriented film material contg. the polyimide resin.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

# 特開平7-209653

(43)公開日 平成7年(1995)8月11日

(51) Int.Cl.6

離別記号

庁内整理番号

FΙ

技術表示箇所

G02F 1/1337 C09K 19/56 525

9279-4H

審査請求 未請求 請求項の数2 〇L (全 10 頁)

(21)出顧番号	特顧平6-4268	(71) 出願人	000004455			
			日立化成工業株式会社			
(22)出顧日	平成6年(1994)1月19日	東京都新宿区西新宿2丁目1番1号				
		(72)発明者	湯佐 正己			
			茨城県つくば市和台48番 日立化成工業格			
			式会社筑波開発研究所内			
		(72)発明者	加藤 利彦			
			茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株			
			式会社筑波開発研究所内			
		(72)発明者	小田川 秦久			
			茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株			
			式会社筑波開発研究所内			
		(74)代理人	弁理士 若林 邦彦			
			最終質に続く			

## (54) 【発明の名称】 液晶配向膜

## (57)【要約】

(修正有)

【目的】表面に光を照射することで液晶分子のプレチル ト角の異なる部分を有する液晶配向膜を提供する。

【構成】本発明の液晶配向膜は、低圧水銀ランプから出力される光を照射することで形成された液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有する配向膜であって、そのプレチルト角の異なる部分は一般式 I で示されるポリマーを含むものである。一般式 I で示されるポリマーは例えば、3,4,3',4'ービシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物とpーフェニレンジアミンを反応させることにより得られる。

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
 & C & C \\
 & C & A & D \\
 & C & C \\
 & C & C$$

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】液晶表示素子内に使用される液晶分子を配向させる液晶配向膜であって、その液晶配向膜は表面の所定箇所に低圧水銀ランプから出力される光を照射することで形成された液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有し、かつその配向膜は化1の一般式(I)で示される繰り返し単位のボリマーを含むことを特徴とする液晶配向膜。

## 【化1】

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & C & C \\
 & C & N \\
 & C & R
\end{array}$$
(1)

(ただし、一般式(I)中Aはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、Rは二価の有機基。)

【請求項2】液晶表示素子内に使用される液晶分子を配向させる液晶配向膜であって、その液晶配向膜は表面の所定箇所に低圧水銀ランプから出力される光を照射することで形成された液晶分子のプレチルト角の異なる部分を有し、かつその配向膜は化2の一般式(II)で示される繰り返し単位のポリマーを含むことを特徴とする液晶配向膜。

### 【化2】

(ただし、一般式(II)中Aはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、Rは二価の有機基。)

#### 【発明の詳細な説明】

#### [0001]

【産業上の利用分野】本発明は、部分的に液晶分子の配向性の異なる部分を有する液晶配向膜に関する。

### [0002]

【従来の技術】一般に液晶配向膜は液晶表示素子に使用され、液晶分子をある一定方向にそろえて配列させる、すなわち配向させる必要があるために設けられている。液晶表示素子は従来より、時計、電卓、コンピューター、ワードプロセッサーなどのディスプレイに使用されている。液晶表示素子の基本構造としては、透明電極上に配向膜を設けた2枚の基板が配向膜を内側にして配置され、その間に液晶が封入された構造を取っているのが普通である。

【0003】このような液晶表示素子はネマチック液晶をねじれ構造にしたツイステッドネマチック(TN)モードやスーパーツイステッドネマチック(STN)モードによる表示が知られている。また、液晶表示素子の駆動としては、電極が基板上にストライプ状または格子状

などの表示パターンで形成されているマトリックス表示や、薄膜トランジスタ(TFT)を用いたものが知られおり、表示品質としては通常のブラウン管に匹敵するものが実現されている。ところが、このような液晶表示素子は視野角が狭い欠点がある。

【0004】この視野角を改善するためにはいくつかの方法が提案されている。例えば、94最新LCDテクノロジー91頁には配向膜をラビングしてレジストでパターニングした後に逆方向にラビングする2回ラビング法や配向膜を2層構造にする方法が示されている。しかしながら、これらの方法は、レジストを用いたパターニング工程が含まれるため、製造価格が高くなる、従来の配向膜材料では耐溶剤性が悪いなどの問題点がある。

#### [0005]

【本発明が解決しようとする課題】本発明は、前記の従来技術の問題点を解決し、配向膜表面に光を照射して液晶分子のプレチルト角を変化させた部分を有する液晶配向膜に関する。

#### [0006]

【課題を解決するための手段】本発明における液晶配向 膜は、化3の一般式(I)

[0007]

#### 【化3】

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
 & 0 & 0 \\
 & 0 & 0 \\
\end{array}$$

[ただし、一般式(I)中、Aはテトラカルボン酸二無水物の四価の残基、Rは二価の有機基を示す]で表わされる構成単位を含んでなるポリイミド表面の所定箇所に低圧水銀ランプから出力される光を照射して形成した液晶分子の配向性の異なる部分を有するものである。

【〇〇〇8】前記液晶配向膜をIT〇(Indium Tin Oxi de)等の透明電極が設けられたガラス板等の電極基板上に形成し、その一対を対向配置し、この電極基板間に液晶を挟持させて液晶挟持基板とすることができる。この場合液晶挟持基板の一方の電極基板に形成された液晶配向膜は、プレチルト角の変化がないものでも良い。また、上記液晶挟持基板を用い、公知の方法により、液晶挟持基板を有する液晶表示素子とすることができる。

【0009】前記液晶配向膜は、ポリイミドの前駆体であるポリアミド酸を含有してなる液晶配向膜用材料を用いて作製することができる。このポリアミド酸は、化4の一般式(II)

【化4】

$$\begin{array}{c|cccc}
 & H & O & O & H \\
 & I & I & I & I & I \\
 & N - C & C - N & R & I \\
 & H & O - C & C - O & H \\
 & O & O & O
\end{array}$$
(II)

〔ただし、一般式 (II) 中、A及びRは一般式 <math>(I) に同じである〕で示される。

【0010】前記液晶配向膜は、次に説明するポリイミド系樹脂を含有してなる液晶配向膜用材料を用いて作製することができる。ポリイミド系樹脂とは、前記ポリイミド及びその前駆体を総称する。ポリイミドの前駆体としては前記ポリアミド酸及びこのポリアミド酸が部分的にイミド化されたものを含む。

【 0 0 1 1 】上記ポリイミド系樹脂は、テトラカルボン酸二無水物 (誘導体を含む)及びジアミン化合物 (誘導体を含む)を反応させることにより製造することができる。

【0012】前記一般式(III)で表わされるテトラカ ルボン酸二無水物としては、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、シクロブタン-1.2. 3,4ーテトラカルボン酸二無水物、シクロペンタンー 1,2,3,4ーテトラカルボン酸二無水物、シクロへ キサン-1,2,4,5-テトラカルボン酸二無水物、 3,4,3',4'ービシクロヘキシルテトラカルボン 酸二無水物、ビス〔ビシクロ(2, 2, 1)ヘプター2. 3-ジカルボン酸無水物〕スルホン、1,3-ジ(3,4 ジカルボキシシクロヘキシル)シクロヘキサノール二無 水物、ビシクロ(2,2,1)ヘプタ-2,3,5,6 ーテトラカルボン酸二無水物、ビシクロ(2,2,2) オクター7ーエンー2,3,5,6ーテトラカルボン酸 二無水物、デカヒドロナフタレン-1,4,5,8-テ トラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2, 3, 5, 6, 7-ヘキサヒドロナフタレン-, 1, 2, 5,6ーテトラカルボン酸二無水物、2,3,5ートリ カルボキシシクロペンチル酢酸二無水物。

【0013】エチレングリコールビス(トリメリット酸無水物)、1,3ープロパンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1,4ーブタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1,5ーペンタンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1,6ーヘキサンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1,16ーヘキサビス(トリメリット酸無水物)、1,16ーヘキサデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)、1,16ーヘキサデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)ピロメリット酸無水物、3,3',4'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,5,6,7,一ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,6,7,一ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボン酸二無水物、2,2',3,3'ージフェニルテトラカルボキシフェニル)プロパン二無水

物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)スルホン二 無水物、3,4,9,10-ペリレンテトラカルボン酸 二無水物、ビス(3,4ージカルボキシフェニル)エー テル二無水物、ナフタレン-1,2,4,5-テトラカ ルボン酸二無水物、ナフタレン-1,4,5,8-テト ラカルボン酸二無水物、2,6-ジクロルナフタレン-1, 4, 5, 8-テトラカルボン酸二無水物、2, 7-ジクロルナフタレン-1,4,5,8,テトラカルボン 酸二無水物、2,3,6,7-テトラクロルナフタレン -1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、フェナ ンスレン-1,8,9,10-テトラカルボン酸二無水 物、2,2-ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)プ ロパン二無水物、1,1-ビス(2,3-ジカルボキシ フェニル)エタン二無水物、1,1-ビス(3,4-ジ カルボキシフェニル) エタン二無水物、ビス(2,3-ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3,4 ジカルボキシフェニル)メタン二無水物、ビス(3. 4-ジカルボキシフェニル) スルホン二無水物、 【0014】ベンゼン-1,2,3,4-テトラカルボ

ン酸二無水物、3,4,3',4'ーベンゾフェノンテ トラカルボン酸二無水物、2,3,2',3-ベンゾフ ェノンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3',4' ーベンゾンフェノンテトラカルボン酸二無水物、ピラジ ン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、チオ フェンー2,3,4,5-テトラカルボン酸二無水物、 エチレンテトラカルボン酸二無水物、2,3,3', 4'ービフェニルテトラカルボン酸二無水物、3,4, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、 2, 3, 2', 3'ービフェニルテトラカルボン酸二無 水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニル)ジメチル シラン二無水物、ビス(3,4-ジカルボキシフェニ ル)メチルフェニルシラン二無水物、ビス(3,4-ジ カルボキシフェニル) ジフェニルシラン二無水物、ビス (2, 3ージカルボキシフェニル) ジメチルシラン二無 水物、1,4-ビス(3,4-ジカルボキシフェニルジメ チルシリル)ベンゼン二無水物、1,3-ビス(3,4) ージカルボキシフェニル)-1,1,3,3ーテトラメ チルジシロキサン二無水物、p-フェニルビス(トリメ リット酸モノエステル酸無水物)、4,4'ービス (3,4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフ イド二無水物、2,2ービス(2,3ージカルボキシフ ェニル) ヘキサフルオロプロパン二無水物、2,2-ビ ス(3,4-ジカルボキシフェニル)へキサフルオロプ ロパン二無水物、2,2-ビス〔4-(3,4-ジカル ボキシフェノキシ) フェニル] ヘキサフルオロプロパン 二無水物、1,4-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオ ロプロピル) ベンゼンビストリメリット酸二無水物、 1,3-ビス(2-ヒドロキシヘキサフルオロプロピ ル) ベンゼンビストリメリット酸二無水物、

【0015】(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二

無水物、ビス(トリフルオロメチル)ピロメリット酸二 無水物、5,5'ービス(トリフルオロメチル)-3, 3′, 4, 4′ービフェニルテトラカルボン酸二無水 物、2,2',5,5'-テトラキス(トリフルオロメ チル) -3,3',4,4'-ビフェニルテトラカルボン 酸二無水物、5,5'ービス(トリフルオロメチル)ー 3,3',4,4'-ジフェニルエーテルテトラカルボ ン酸二無水物、5,5'ービス(トリフルオロメチル) -3,3',4,4'ーベンゾフェノンテトラカルボン 酸二無水物、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキ シフェノキシ トベンゼン二無水物、ビス { (トリフルオ ロメチル) ジカルボキシフェノキシ} ピフェニル二無水 物、ビス { (トリフルオロメチル) ジカルボキシフェノ キシ (トリフルオロメチル)ベンゼン二無水物、ビス **{(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ビ** ス (トリフルオロメチル) ビフェニル二無水物、ビス {(トリフルオロメチル)ジカルボキシフェノキシ}ジ フェニルエーテル二無水物、ビス(ジカルボキシフェノ キシ) (トリフルオロメチル) ベンゼン二無水物、ビス (ジカルボキシフェノキシ)ビス(トリフルオロメチル)ベ ンゼン二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキシ)テト ラキス (トリフルオロメチル) ベンゼン二無水物、ビス (ジカルボキシフェノキシ) ビス (トリフルオロメチ ル) ビフェニル二無水物、ビス(ジカルボキシフェノキ シ) テトラキス(トリフルオロメチル) ビフェニル二無 水物などがある。またこれらの誘導体としては、ジメチ ルエステル、ジエチルエステルなどのエステル化合物や 酸クロライド酸ブロマイドなどの酸ハロゲン化物等があ る。これらは2種以上併用してもよい。

【0016】前記ジアミン化合物としては、4-(4-アミノフェニル)-3-アミノ安息香酸、2,2-ビス (4-アミノフェニル)プロパン、2,6-ジアミノピ リジン、ビス (4-アミノフェニル) ジエチルシラン、 ビスー (4ーアミノフェニル) ジフェニルシラン、ビス - (4-アミノフェニル) エチルホスフィンオキサイ ド、ビスー(4ーアミノフェニル)-Nーブチルアミ ン、ビスー(4-アミノフェニル)-N-メチルアミ ン、N-(3-アミノフェニル)-4-アミノベンズア ミド、3,3'ージアミノジフェニルメタン、3,3' ージアミノジフェニルエーテル、3,3'ージアミノジ フェニルスルホン、3,3'ージアミノジフェニルプロ パン、3,3'ージアミノジフェニルスルフィド、2, 3,5,6ーテトラメチルーpーフェニレンジアミンp ーフェニレンジアミン、2,5ージメチルーローフェニ レンジアミンmーフェニレンジアミン、mーキシレンジ アミン、2,4-ジアミノトルエン、2,6-ジアミノ トルエン、4,4'ージアミノジフェニルプロパン、 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジア ミノベンゾフェノン、4,4'-ジアミノジフェニルス ルフィド、4,4'ージアミノジフェニルスルホン、

4,4'-ジアミノジフェニルエーテル、3,4'-ジ アミノジフェニルエーテル、1,5-ジアミノナフタレ ン、2,6-ジアミノナフタレン2,2-ビス(4-**(アミノフェキシフェニル))プロパン**  $[0017]2, 4-\forall x(\beta-r) = (\beta-r)$ トルエン、ビス (p-β-アミノーt-ブチルーフェニ  $\nu$ ) エーテル、ビス ( $p-\beta-\lambda$  チルー $\gamma$  ーアミノーペ ンチル) ベンゼン、ビスーpー(1,1ージメチルー5 ーアミノペンチル)ベンゼン、2,2-ビス(4-アミ ノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス {4-(2-アミノフェノキシ)フェニル} ヘキサフルオロ プロパン、2,2-ビス {4-(3-アミノフェノキシ)フ ェニル トヘキサフルオロプロパン、2,2ービス {4-(4-アミノフェノキシ)フェニル} ヘキサフルオロプロ パン、2,2-ビス(3-カルバモイル-4-アミノフェニ ル)ヘキサフルオロプロパン、2,2ービス{4-(3 ーカルバモイルー4ーアミノフェノキシ)フェニル}へ キサフルオロプロパン、2, 2-ビス(3-スルファモイ ル-4-アミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2, 2-ビス {4-(3-スルファモイル-4-アミノフェ ノキシ) フェニル} ヘキサフルオロプロパン、2,2-ビス (3-カルボキシ-4-アミノフェニル) ヘキサフル オロプロパン、2,2-ビス{4-(3-カルボキシー 4-アミノフェノキシ)フェニル}ヘキサフルオロプロ パン、

 $[0018]1, 3-\forall x (2-\{4-(4-r)\})$ ェノキシ) フェニル} ヘキサフルオロイソプロピル〕ベ ンゼンpービス(3-カルボキシー4-アミノフェノキ シ) テトラフルオロベンゼン、4,4'ービス(3-カ ルボキシー4-アミノフェノキシ) オクタフルオロビフ ェニル、4,4'ージアミノオクタフルオロビフェニ ル、1,2-ビス(3-カルボキシ-4-アミノフェニ ル)テトラフルオロエタン、1,3-ビス(3-カルボ キシ-4-アミノフェニル) ヘキサフルオロプロパン、 1,5-ビス(3カルボキシー4-アミノフェニル)デ カフルオロペンタン、ジアミノベンゾトリフルオライ ド、ビス(トリフルオロメチル)フェニレンジアミン、 ジアミノテトラ (トリフルオロメチル) ベンゼン、ジア ミノ(ペンタフルオロエチル)ベンゼン、2,2'ービ ス (トリフルオロメチル) ベンジジン、2,2'ービス (トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニ ルエーテル、ビス (アミノフェノキシ) ジ (トリフルオ ロメチル) ベンゼン、ビス (アミノフェノキシ) テトラ キス (トリフルオロメチル) ベンゼン、ビス〔(トリフ ルオロメチル) アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス 〔(トリフルオロメチル)アミノフェノキシ〕ビフェニ ル、ビス {〔(トリフルオロメチル)アミノフェノキ シ〕フェニル トヘキサフルオロプロパンヘキサメチレン ジアミン、ヘプタメチレンジアミン、オクタメチレンジ アミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミ

ン、テトラメチレンジアミン、プロピレンジアミン、3 ーメチルへプタメチレンジアミン、4,4ージメチルへ プタメチレンジアミン、

【0019】2, 12-ジアミノドデカン、1, 2-ビ ス(3-アミノプロポキシ)エタン、2,2-ジメチル プロピレンジアミン、3-メトキシーヘキサメチレンジ アミン、2,5-ジメチルヘキサメチレンジアミン、 2,5ージメチルヘプタメチルジアミン、5ーメチルノ ナメチレンジアミン、2,17-ジアミノアイコサデカ ン、1, 4-ジアミノシクロヘキサン、1, 10-ジア ミノー1,10-ジメチルデカン、1,12-ジアミノ オクタデカン、3、3、-ジメチル-4、4、-ジアミ ノジフェニルメタン、3、3'ージエチルー4、4'ー ジアミノジフェニルメタン、3,3'ージメトキシー 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'ジエト キシー4,4'ージアミノジフェニルメタン、3,3' ージフルオロー4,4'ージアミノジフェニルメタン、 3, 3'ージクロロー4, 4'ジアミノジフェニルメタ ン、3,3'ージブロモー4,4'ージアミノジフェニ ルメタン、3,3'-ジ(トリフルオロメチル)-4, 4'ージアミノジフェニルメタン、3,3'ージメチル ジイソプロピルー4.4'ージアミノジフェニルエーテ ル、3、3'ージメトキシー4、4'ージアミノジフェ ニルエーテル、3,3'ージエトキシー4,4'ージア ミノジフェニルエーテル、3,3'ージフルオロー4, 4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3'ージクロ ロー4,4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3' ージブロモー4,4'ージアミノジフェニルエーテル、 3, 3'ージ(トリフルオロメチル)ー4, 4'ージアミ ノジフェニルエーテル、

【0020】3,3'ージメチルー4,4'ージアミノ ジフェニルスルホン、3,3'ージメトキシー4,4' ージアミノジフエニルスルホン、3,3'ージエトキシ -4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジフルオロー4,4'ージアミノジフェニルスルホン、 3,3'ージクロロー4,4'ージアミノジフェニルス ルホン、3,3'ージプロモー4,4'ージアミノジフ ェニルスルホン、3,3'ージ(トリフルオロメチル) -4,4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3'-ジメチルー4,4'ージアミノジフェニルプロパン、 3, 3'ージメトキシー4, 4'ージアミノジフェニル プロパン、3,3'ージエトキシー4,4'ージアミノ ジフェニルプロパン、3,3'-ジフルオロー4,4' ージアミノジフェニルプロパン、3,3'ージクロロー 4,4'ージアミノジフェニルプロパン、3,3'ージ ブロモー4,4'ージアミノジフェニルプロパン、3, 3'ージ(トリフルオロメチル)ー4,4'ージアミノジ フェニルプロパン、3,3'ージメチルー4,4'ジア ミノジフェニルスルフィド、3,3'ージメトキシー

【0021】3,3'ージメチルー4,4'ージアミノ ジフェニルヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジメト キシ-4,4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロ パン、3,3'-ジエトキシ-4,4'-ジアミノジフェ ニルヘキサフルオロプロパン、3,3'-ジフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、 3,3'ージクロロー4,4'ージアミノジフェニルへ キサフルオロプロパン、3,3'ージブロモー4,4' ージアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3, 3'ージ(トリフルオロメチル)ー4,4'ージアミノ ジフェニルヘキサフルオロプロパン、3、3'ージメチ  $\nu - 4$ ,  $4' - ジアミノベンゾフェノン、3, <math>3' - \widetilde{y}$ メトキシー4,4'ージアミノベンゾフェノン、3, 3'ージエトキシー4,4'ージアミノベンゾフェノ ン、3,3'ージフルオロー4,4'ージアミノベンゾ フェノン、3,3'ージクロロー4,4'ージアミノベ ンゾフェノン、3,3'ージブロモー4,4'ージアミ ノベンゾフェノン、3,3'ージ(トリフルオロメチ ル)-4,4'-ジアミノベンゾフェノン、3,3'-ジメチルベンジジン、3,3',5,5'-テトラメチ  $\nu-4$ , 4' -ジアミノジフェニルメタン、3、3'. 5,5'ーテトライソプロピルー4,4'ージアミノジ フェニルメタン、3,3',5,5'ーテトラメトキシ -4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3', 5,5'ーテトラエトキシー4,4'ージアミノジフェ ニルメタン、3,3',5,5'ーテトラフルオロー 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3',5, 5'ーテトラクロロー4,4'ージアミノジフェニルメ タン、3,3',5,5'ーテトラブロモー4,4'ー ジアミノジフェニルメタン、3,3',5,5'ーテト ラ (トリフルオロメチル) -4,4' ージアミノジフェ ニルメタン、

【0022】3,3',5,5'ーテトラメチルー4,4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3',5,5'ーテトラエチルー4,4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3',5,5'ーテトラエトキシー4,4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3',5,5'ーテトラフェニルエーテル、3,3',5,5'ーー4,4'ー

3,3',5,5'- -4,4'- 3,3', 5,5'- ( )-4,4'- 3,3',5,5'-

-4,4'-3,3',5,5'-テトラメトキシー 4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3', 5,5'-テトラエトキシ-4,4'-ジアミノジフェニ ルスルホン、3,3',5,5'-テトラフルオロ-4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3,3',5, 5'ーテトラクロロー4,4'ージアミノジフェニルス ルホン、3,3',5,5'-テトラブロモー4,4' ージアミノジフェニルスルホン、3,3',5,5'-テトラ (トリフルオロメチル) -4,4' -ジアミノジ フェニルスルホン、3,3',5,5'ーテトラメチル -4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3', 5, 5'-テトラメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニ ルプロパン、3,3',5,5'-テトラエトキシ-4. 4'-ジアミノジフェニルプロパン、3,3',5, 5'-テトラフルオロ-4,4'-ジアミノジフェニルプ ロパン、3,3',5,5'ーテトラクロロー4,4' ージアミノジフェニルプロパン、3、3′、5、5′~ テトラブロモー4,4'ージアミノジフェニルプロパ ン、3,3',5,5'-テトラ(トリフルオロメチ ル)-4,4'-ジアミノジフェニルプロパン、 【0023】3,3',5,5'-テトラメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3',5, 5'ーテトラメトキシー4,4'ージアミノジフェニル スルフィド、3,3',5,5'-テトラエトキシー 4,4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3', 5,5'-テトラフルオロー4,4'-ジアミノジフェ ニルスルフィド、3,3',5,5'-テトラクロロー 4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、3,3',5,5'-テトラブロモ-4,4'-ジアミノジフェニルスルフィ ド、3,3',5,5'-テトラ(トリフルオロメチ  $\mu$ ) -4, 4' -ジアミノジフェニルスルフィド、3, 3', 5, 5'ーテトラメチルー4, 4'ージアミノジ フェニルヘキサフルオロプロパン、3,3',5,5' ーテトラメトキシー4,4'ージアミノジフェニルヘキ サフルオロプロパン、3,3',5,5'ーテトラエト キシー4,4'ージアミノジフェニルヘキサフルオロプ ロパン、3,3',5,5'ーテトラフルオロー4, 4'ージアミノジフェニルヘキサフルオロプロパン、 3, 3', 5, 5'ーテトラクロロー4, 4'ージアミ ノジフェニルヘキサフルオロプロパン、3,3',5, 5'ーテトラブロモー4,4'ージアミノジフェニルへ キサフルオロプロパン、3,3',5,5'ーテトラ (トリフルオロメチル)-4,4'-ジアミノジフェニ ルヘキサフルオロプロパン、

5,5'ーテトラクロロー4,4'ージアミノベンゾフ ェノン、3,3',5,5'ーテトラブロモー4,4' ージアミノベンゾフェノン、3,3',5,5'ーテト ラ (トリフルオロメチル) -4, 4' -ジアミノベンゾ フェノン、3,3',5,5'ーテトライソプロピルー 4,4'-ジアミノジフェニルメタン、3,3'-ジイ ソプロピルー5,5'ージメチルー4,4'ージアミノ ジフェニルメタン、3,3'ージイソプロピルー5, 5'ージエチルー4,4'ージアミノジフェニルメタ ン、3,3'ージイソプロピルー5,5'ージメチルー 4,4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3'ージ イソプロピルー5,5'ージエチルー4,4'ージアミ ノジフェニルエーテル、3,3'ージイソプロピルー 5,5'ージメチルー4,4'ージアミノジフェニルプ ロパン、3、3'ージイソプロピルー5、5'ージエチ ルー4,4'ージアミノジフェニルプロパン、3,3' ージイソプロピルー5、5'ージメチルー4、4'ージ アミノジフェニルスルホン、3,3'ージイソプロピル -5,5'-ジエチル-4,4'-ジアミノジフェニル スルホン、3,3'ービス(トリフルオロメチル)ベン ジジン、2,2'ービス(トリフルオロメチル)ー4, 4'ージアミノジフェニルエーテル、3,3'ービス (トリフルオロメチル) -4,4' -ジアミノジフェニ ルエーテル、3,3',5,5'ーテトラキス(トリフ ルオロメチル) -4, 4' -ジアミノジフェニルエーテ ル、3,3'ービス(トリフルオロメチル)-4,4' ージアミノベンゾフェノンなどがあり、これらは2種類 以上を併用してもよい。

【0025】また、ジアミンの一部としては、シリコン ジアミンを使用してもよい。シリコンジアミンとして は、1,3-ビス(3-アミノプロピル)-1,1,1 ーテトラフェニルジシロキサン、1,3ービス(3-ア ミノプロピル)-1,1,1-テトラメチルジシロキサ ン、1, 3-ビス (4-アミノブチル)-1, 1, 1-テトラメチルジシロキサン等がある。シリコンジアミン を使用するときは、これらは、ジアミンの総量に対し て、0.1~10モル%使用するのが好ましい。シリコ ンジアミンの使用により、得られるポリイミド系樹脂 は、密着性が向上する。前記のテトラカルボン酸二無水 物としては、ブタン-1,2,3,4-テトラカルボン 酸二無水物、シクロブタン-1,2,3,4-テトラカ ルボン酸二無水物、シクロペンタン-1,2,3,4-テトラカルボン酸二無水物、シクロヘキサン-1,2, 4,5-テトラカルボン酸二無水物、3,4,3', 4′ービシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物、ビ ス(ビシクロ(2, 2, 1)ヘプター2, 3 - ジカルボン酸無水物〕スルホン、1,3-ジ(3,4-ジカルボキシ シクロヘキシル)シクロヘキサノール二無水物、ビシク ロ(2,2,1) ヘプター2,3,5,6ーテトラカル ボン酸二無水物、ビシクロ(2,2,2)オクター7ー

エン-2,3,5,6-テトラカルボン酸二無水物、デカヒドロナフタレン-1,4,5,8-テトラカルボン酸二無水物、4,8-ジメチル-1,2,3,5,6,7-ヘキサヒドロナフタレン-,1,2,5,6-テトラカルボン酸二無水物、2,3,5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物が好ましい。

【0026】前記ポリイミド系樹脂の製造に際しては、 前記テトラカルボン酸二無水物と前記ジアミンを適当な 温度で反応させる。この反応に際し、適当な条件を選定 することにより、イミド化の度合を適宜調整することが できる。例えば、100℃以上特に120℃以上で、必 要に応じ、トリブチルアミン、トリエチルアミン、亜リ ン酸トリフエニル等の触媒の存在下に反応させることに より、完全に又はほとんど完全にイミド化したポリイミ ドを製造することができ、(触媒は、反応成分の総量に 対して $0\sim15$ 重量%使用するのが好ましく、特に0. 01 ~15重量%使用するのが好ましい)、80℃以 下、特に50℃以下で反応させるとそのポリイミドの前 駆体であつて全く又はほとんどイミド化されていない、 ポリアミド酸を製造することができる。さらにイミド化 が部分的に進行したポリイミド前駆体を製造することも できる。

【0027】また、上記、ポリアミド酸又は、イミド化が部分的に進行したポリイミドの前駆体をさらに100 ℃以上、特に120℃以上に加熱してイミド化させる方法又は無水酢酸、無水プロピオン酸、無水安息香酸等の酸無水物、ジシクロヘキシルカルボジイミド等のカルボジイミド等の閉環剤、さらに必要に応じてピリジン、イソキノリン、トリメチルアミン、アミノピリジン、イミダゾール等の閉環触媒の存在下に、化学閉環(イミド化)させる(閉環剤及び閉環触媒は、それぞれ酸無水物1モルに対して1~8モルの範囲内で使用するのが好ましい)方法によって、イミド化がほとんど又は完全に完結したポリイミドを製造することができる。これらの反応は、有機溶剤の存在下で行うことが好ましい。

【0028】上記の反応において使用できる有機極性溶媒としては、N,Nージメチルホルムアミド、N,Nージメチルアセトアミド、Nーメチルー2ーピロリドン、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホルアミド、フエノール、mークレゾール、クロルベンゼンなどがあり、互いに相溶すれば2種類以上を混合して用いても良い。また、これらの有機極性溶媒とともに、トルエン、キシレン、セロソルブアセテート、メチルセロソルブなどの汎用溶媒をボリイミド樹脂又はその前駆体の溶解性を低下させない範囲で併用することができる。また、反応原料を加える順番などに特に制限はない。酸二無水物、ジアミンとして2種類以上の原料を使用する場合、反応原料を添加方法によって、得られるポリマーはランダム共重合体、ブロック共重合体などになるがこれらいずれのポリマーでもよくとくに制限はない。

【0029】このようにして得られるポリイミド系樹脂において、ポリイミド前駆体、特にポリアミド酸は、N, N-ジメチルアセトアミドに0.1g/d1の濃度で溶解し、30℃で測定したときの還元粘度が0.1d1/g以上であるのが好ましい。

【 O O 3 O 】前記液晶配向膜用材料は、前記ポリイミド系樹脂を含有するものであるが、このポリイミド系樹脂を有機溶媒に溶解したもの(ワニス)であるのが好ましい。有機溶媒としては、ポリイミド系樹脂の製造時に使用できるものとして先に例示したものが使用できる。使用する有機溶媒の選択は、ボリイミド系樹脂の溶解性を考慮して決定されるが、ポリイミド系樹脂のうち、ポリアミド酸等のポリイミドの前駆体は有機溶媒への溶解性は良好である。

【0031】前記液晶配向膜材料には、ポリイミド樹脂 またはポリアミド酸樹脂のほかに添加剤を用いることも できる。ここで使用される添加剤としては、ベンゾフェ ノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチ ル、4ーフェニルベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフ ェノン、ミヒラーケトンなどのベンゾフェノン類、クロ ロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、4ーフ ェノキシジクロロアセトフェノン、4ーセーブチルージ クロロアセトフェノン、2ーヒドロキシー2ーメチルー 1ーフェニルプロパンー1ーオン、1ー(4ーイソプロ ピルフェニル)ー2ーヒドロキシー2ーメチルプロパン ー1ーオン、1ーヒドロキシシクロヘキシルフェニルケ トン、2ーメチルー1ー(4ーメチルチオフェニル)ー モルホリノープロパンー1ーオンなどのアセトフェノン 類、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾイ ンエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、 ベンジルメチルケタールなどのベンゾイン類、チオキサ ンソン、2ークロロチオキサンソン、2ーメチルチオキ サンソン、2,4ージメチルチオキサンソン、2,4ー ジエチルチオキサンソン、イソプロピルチオキサンソン などのチオキサンソン類、2,2'ーアゾビスイソ酪酸 ジメチル、1,1'ーアゾビスー(シクロヘキサンー1 ーカルボニトリル)、2,2'ーアゾビス(2,4ージ メチルバレロニトリル)、アゾビスイソブチロニトリ ル、2, 2'ーアゾビスー (4-メトキシー2, 4-ジメチルバレロニトリル) などのアゾ化合物、2,2-ビ スー((4-ステアリルアミノ)フェノキシフェニル) プロパン、2,2-ビスー((4-ラウリルアミノ)フ ェノキシフェニル)プロパンなどの長鎖の脂肪族鎖を有 する化合物などがあり、これらは2種以上併用してもよ い。使用する添加剤の量としては、液晶配向膜材料中の ポリイミド樹脂やポリアミド酸樹脂の重量に対して0. 01~60重量%である。0.01重量%より少ない と、プレチルトの変化の効果が小さく、60重量%より 多くなると信頼性などに問題を生じる。

【0032】前記液晶配向膜用材料は、例えば、あらか

じめIT〇(Indium Tin Oxide)等の透明電極が形成されたガラス基板等の適当な基板上に塗布され、乾燥してポリイミド層とされる。塗布方法としては、スピンコート法、浸漬法、印刷法、吹付け法等の方法が用いられる。乾燥温度は100~250℃、好ましくは150~230℃の範囲で選択されるが、ポリイミド系樹脂としてポリアミド酸等のポリイミドの前駆体を使用する場合は、閉環が起こる温度以上とされ、このためには150℃以上が好ましく、特に180℃以上が好ましい。また加熱時間は1分~6時間が好ましく、特に1分~3時間が好ましい。基板とポリイミド層との密着性をよくするために、この間にシランカップリング剤、チタンカップリング剤等のカップリング剤を用いてもよい。

【0033】本発明に於いてポリイミド、ポリアミド酸を含む樹脂層の、表面所定箇所に低圧水銀ランプから出力された光を照射して液晶配向膜として用いる。また、この液晶配向膜を有する液晶挟持基板を用いて公知の方法により液晶表示素子を得ることができる。

【0034】低圧水銀ランプは、透明な高純度石英管に 水銀を封入し、両端のタングステン電極間に電流を流 し、アークを発生させ光を照射するものである。低圧水 銀ランプは内部の水銀の蒸気圧が10-2~10-3mmH gの圧力で内部温度40℃で作動し、主波長は185n m, 253.7nmである。また、オゾンの発生を抑制 するため200 n m以下の短波長紫外線を吸収させたオ ゾンレスランプも使用できる。照射する光の量について も特に限定はないが、0.1から30ジュール/平方セ ンチの範囲で照射される。これよりも少ないと、配向性 の変化が小さく、大きいと配向膜に劣化がおこり信頼性 などに問題を生ずる。通常液晶配向膜は、ガラス基板に 前記液晶配向膜材料を塗布し、順次、予備乾燥、本硬化 を行った後ラビング処理を行い製造されており、光照射 はこれら工程の後のいずれの場合でも良いが、特にラビ ング後に照射するとプレチルト角変化が大きく好まし い。予備乾燥の温度は50℃~150℃で時間は10秒 ~5分間である。また本硬化条件としては、150℃~ 300℃で、1分間~3時間で行われる。ラビング処理 はナイロンやレーヨン製の布を巻き付けたローラを用い て配向膜表面をこする処理でありこれにより液晶分子の 配向が得られる。

#### [0035]

【実施例】以下、本発明を実施例により説明するが、本 発明の範囲はこれらの実施例によって限定されるもので はない。

#### 合成例1

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N,N-ジメチルアセトアミド8g及びpーフェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、シクロヘキサンー1,2,4,5ーテトラカルボ

ン酸二無水物1.12g(5ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.61g(5ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0036】合成例2

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、Nーメチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、シクロペンタンー1,2,3,4ーテトラカルボン酸二無水物1.47g(7ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)1.57g(3ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0037】合成例3

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、Nーメチルピロリドン8g及びpーフェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'ービシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物1.84g(6ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.09g(4ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0038】合成例4

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N,Nージメチルアセトアミド8g及びゥーフェニレンジアミン1.08g(10ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、1,2,3,4ーブタンテトラカルボン酸二無水物1.58g(8ミリモル)、1,10ーオクタンジオールビス(トリメリット酸無水物)0.99g(2ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

## 【0039】合成例5

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、Nーメチルピロリドン8g及びpーフェニレンジアミン1.05g(9.7ミリモル)、1,3ーピス(アミノプロピル)ーテトラメチルジシロキサン0.075(0.3ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'ービシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物1.84g(6ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.09g(4ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

## 【0040】合成例6

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、Nーメチルピロリドン8g及びmーフェニレンジアミン0.86g(8ミリモル)、4,4'ージ

アミノジフェニルメタン 0.4g(2ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'ービシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物 1.53g(5ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.61g(5ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を 5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0041】合成例7

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、N-メチルピロリドン8g及びp-フェニレンジアミン0.97g(9ミリモル)、1,4ーシクロヘキサンジアミン0.11g(1ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解したあと、3,4,3',4'ービシクロヘキシルテトラカルボン酸二無水物1.83g(6ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.09g(4ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、ポリアミド酸の溶液を得た。

#### 【0042】合成例8

[0045]

温度計、撹拌装置、窒素導入管、乾燥管を備えた四つ口フラスコに、トリクレゾール20g及びpーフェニレンジアミン0.81g(7.5ミリモル)、4,4'ージアミノジフェニルメタン0.5g(2.5ミリモル)を入れ、均一溶液になるまで撹拌した。ジアミンが溶解し

たあと、ブタンテトラカルボン酸二無水物1.19g、(6ミリモル)、1,10ーデカンジオールビス(トリメリット酸無水物)2.1g(4ミリモル)を少量ずつ添加した。添加終了後、撹拌を5時間行い、その後反応液を195℃まで加熱し生成する水を留去しながら、6時間後反応させた。反応液をアセトン中に注ぎ、析出した樹脂を分離、洗浄乾燥してポリイミド樹脂を得た。

#### 【0043】実施例1~10

合成例1~7で得られたポリアミド酸又はポリイミドの溶液をNーメチルピロリドンで固形分が5重量%になるように希釈した。この溶液2枚のITO透明電極付きガラス基板にスピンナー塗布した。このあと100℃、1分予備乾燥、200℃、30分本硬化、ラビングを行った。また低圧水銀ランプを用いた光照射は表1、2に示す工程の後行った。次にこの2枚の基板をラビング方向がアンチパラレルになるようにポリイミド層を対向させて組み合わせた後、周りを室温硬化エポキシ系接着剤で封止した。これらの試験用液晶セルに室温で液晶ZLI~4792(メルク社製商品名)を封入した。得られた液晶セルを130℃、1時間加熱した後、プレチルト角を測定した。表1、2に結果を示す。

【0044】 【表1】

	使用した ポリイミド	光照射の 時期	光照射量 J/cm²	プレチル	
 実施例 1	合成例1	ラビング後	1	14.7	8.3
 実施例2	合成例2	本硬化後	5	8. 7	5. 2
実施例3	合成例3	ラビング後	3	12.1	8. 4
 実施例4	合成例4	ラビング後	1	8. 3	5. 0
 実施例5	合成例5	ラビング後	10	7.3	0. 2
			【表2】	<del></del>	
	使用した ポリイミド	光照射の 時期	光照射量 J/cm²	プレチル 未照射部	ト角(度) 照射部
———— 実施例6		 本硬化後	3	5.3	1.3

	実施例7	合成例7	本硬化後	5	9. 7	2.3	
	実施例8	合成例3	予備乾燥後	3	12.1	4. 3	
	実施例9	合成例5	予備乾燥後	2	7.8	2. 5	
	———— 実施例10	 合成例7	ラビング後	3	13.5	3. 1	
	<del></del> 実施例11	合成例8	 ラビング後	5	7.8	1. 5	
ここで実施例3,7				<b>実施例</b> 6		43. 7	照射
い、その他はオゾン【0046】また、			フ 車垢 した	部 71. 実施例7		42.3	照射
塗布したものを用い				<i>亲爬門 7</i>		42.3	1891
定した。表面張力に				実施例8		41.8	照射
角から計算によりす				部 72.			,,,,,,,
チメートル)の測定	結果は、以	下の通り		実施例9	未照射部	45.1	照射
実施例1	未照射部	42.3	照射	部 65.	3		
部 67.3				実施例10		44.3	照射
実施例2	未照射部	45.4	照射	部 69.			
部 54.7	十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二十二	4	Látrn			大きくなっている	
実施例3 部 69.4		45.5	照射			生成し、表面の液 変化したと考えり	
		42.7	照射	【0047】	2 2 7 12 F.J.A.D.	文化したと考えり	2460.
部 70.3	NAWA1 HI	12	27/2/1		本発明の液晶面	!向膜によれば、氡	表面に光
実施例5	未照射部	45.5	照射	を照射すること	で液晶分子のフ	プレチルト角の異な	なる部分
				を形成できる。			

フロントページの続き

# (72)発明者 宮寺 康夫

茨城県つくば市和台48番 日立化成工業株 式会社筑波開発研究所内

# (72) 発明者 金谷 雄一

茨城県日立市東町4丁目13番1号 日立化 成工業株式会社茨城研究所内